

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-044598**

(43)Date of publication of application : **15.02.2000**

(51)Int.Cl.

C07K 14/435
B29B 9/12
B29B 13/10
D06M 15/15
// A01N 63/00
C09K 3/16

(21)Application number : **10-218940**

(71)Applicant : **DAIWABO CO LTD**
NIPPON VALQUA IND LTD

(22)Date of filing : **03.08.1998**

(72)Inventor : **KIRIKAWA MAYUMI**
KASAHARA TAKESHI
KISHIDA KUNIOKI
AKIYAMA DAIJIRO

(54) **SILK PROTEIN FINE POWDER AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain silk protein fine powder capable of imparting synthetic leathers, rubbers, coating materials, textile fibers, films, sheets, etc., with hygroscopicity, moisture-releasing nature antistaticity, etc. or improving their feel of touch or feeling through addition thereto, and to provide a method for producing the silk protein fine powder.

SOLUTION: This silk protein fine powder consists of 5-30 wt.% of sericin with an average molecular weight of 7,000-300,000 and 95-70 wt.% of silk fibroin with an average particle size of $\leq 30 \mu\text{m}$ and the maximum particle size of $\leq 60 \mu\text{m}$. This silk protein fine powder is obtained by scouring silk to prepare a silk-scoured product composed of 5-30 wt.%, on a dry basis, of sericin and 95-70 wt.% of silk fibroin followed by drying and then grinding the silk-scoured product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] By adding the impalpable powder obtained in more detail about a silk protein particle and its manufacture method on various material, for example, synthetic leather, rubber, a paint, fiber, a film, a sheet, etc., this invention gives hygroscopicity, *****, antistatic nature, etc., or relates to the silk protein particle which can raise tactile feeling and feeling, and its manufacture method.

[0002]

[Background of the Invention] The silk fibre consists of fibroin fiber and a sericin adhering to the circumference. In the former, by removing a sericin from this silk fibre and using at the time of manufacture of various material, for example, synthetic leather, rubber, a paint, fiber, a film, a sheet, etc. by using as an additive the silk-fibroin impalpable powder which comes to carry out pulverization of the fibroin fiber, hygroscopicity, *****, antistatic nature, etc. were given to these material, or the tactile feeling and feeling were raised.

[0003] Various methods are learned as the manufacture method of such a silk-fibroin impalpable powder. For example, **: A silk fibroin is dissolved in a cupro ammonium solution or a copper complex salt solution like copper ethylenediamine, and after adding an acid and neutralizing, the manufacturing method of the powder silk fibroin for chromatographs added to alcohols is indicated by JP,39-1941,B.

**: in JP,61-36840,B, they are a saturated steam or superheated steam about a silk thread etc. in the proof-pressure container remaining as it is or after pretreating being water immersed etc. Heating pressurization is carried out, subsequently, emit to the bottom of low voltage more rapidly, it is made to plump, and the manufacturing method of the silk-fibroin powder which dries and grinds this is indicated, and according to this method, the purport publication of the silk-fibroin powder of the shape of short single-yarn fiber of cut length usable as an additive to medical medicine, such as a charge base material of makeup and ointment, is obtained and carried out.

**: after carrying out pressurization heating of the silk thread etc. in a proof-pressure container, been under water, the manufacturing method of the silk-fibroin powder dried and ground is indicated, and according to this method, the purport publication of the smooth impalpable powder which can be used effective in the charge base material of makeup, the base material of ointment medicine, etc. is obtained and carried out at JP,63-51160,B.

**: set to JP,4-300369,A under the hydrochloric-acid concentration 0.9-1.1N, the temperature of 85-95 degrees C, and the condition for [processing-time] 45 - 75 minutes. If the manufacture method of the silk impalpable powder which carries out mechanical trituration is indicated so that the diameter of grain of maximum size may be set to 25 micrometers by 10 micrometers or less of mean particle diameters and this silk impalpable powder is used as a modifier after understanding a silk fibre by hydrochloric-acid adding water and carrying out degradation processing of the silk fibre, the feeling and the function of synthetic leather can be improved and the purport publication is carried out. Moreover, it is in order to obtain the silk impalpable powder in the state where it left the silk-fibroin amorphous field of the silk-fibroin fiber which consists of a crystalline region and an amorphous field more to the large quantity. The decomposition elution of the amino acid a purport publication is carried out and according to hydrochloric-acid hydrolysis processing in the example with desirable using the silk fibre in the state where the sericin remains is 30%, it is equivalent to the amount in which only the sericin portion carried out decomposition elution, and there was almost no decomposition elution of a fibroin amorphous field, and the purport publication is carried out. in addition, the silk fibre is generally constituted from 72 - 81% of fibroin protein, and 19 - 28% of sericin protein by this JP,4-300369,A -- the purport publication is carried out

**: the process which carries out coarse grinding of the silk fibroin to about 100 micrometers by dry type mechanical means at JP,6-339924,A, The manufacturing method in the end of silk-fibroin superfines which has the process which pulverizes the end of a silk-fibroin coarse powder to about 20 micrometers with a dry type mechanical trituration means like a ball mill, and the process which grinds a silk-fibroin impalpable powder with a jet mill dry type mechanical trituration means in the end of superfines of 10 micrometers or less of mean particle diameters, sets after that and performs beta-ized processing to silk-fibroin powder in at least 1 of a trituration process process with a methanol etc. is indicated.

[0004] However, even if it added the fibroin impalpable powder given in which official report of the above-mentioned ** - ** on synthetic leather, rubber, a paint, fiber, the film, the sheet, etc., as compared with a natural product, there was a trouble that it is not enough in respect of hygroscopicity, *****, antistatic nature, tactile feeling, feeling, etc.

[0005] Then, when this invention person etc. repeats research wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved,

he removes a sericin completely like the above-mentioned conventional example, and does not do the pulverization only of the silk fibroin. Rather, make a sericin contain positively and, moreover, a sericin and a silk fibroin are included by the specific quantitative ratio. If the silk protein impalpable powder which has the mean particle diameter in the specific range, and has the average molecular weight of this sericin in the specific range is used at the time of manufacture of various material, for example, synthetic leather, rubber, a paint, fiber, a film, a sheet, etc. Hygroscopicity, *****, moisture permeability, antistatic nature, atopy-proof, etc. could be given to the various above-mentioned material, and it finds out that tactile feeling and feeling can be raised etc. and came to complete this invention.

[0006]

[Objects of the Invention] It is going to solve the trouble accompanying the above conventional technology, and excels in dispersibility, and this inventions are various material. For example, if it adds in the raw material for [these various] material at the time of manufacture of synthetic leather, rubber, a paint, fiber, a film, a sheet, etc., hygroscopicity, *****, moisture permeability, antistatic nature, atopy-proof, etc. can be given to the various above-mentioned material, and it aims at offering the silk protein impalpable powder which can raise tactile feeling and feeling, and its manufacture method.

[0007]

[Summary of the Invention] The silk protein impalpable powder concerning this invention is characterized by consisting of a sericin of 5 - 30% of the weight of an amount, and a silk fibroin (however, the sum total of a sericin and a silk fibroin being made into 100 % of the weight.) of 95 - 70% of the weight of an amount, for a mean particle diameter being 30 micrometers or less, and for a maximum droplet size being 60 micrometers or less, and the average molecular weight of this sericin being 7,000-300,000.

[0008] It is desirable for the above-mentioned silk protein impalpable powder to have the aspect ratio in the range of 1-5 at this invention, and for the particle size distribution measured by the laser measuring method to be in the range of 60 micrometers or less.

[0009] Silk is refined in this invention and it is 95 - 70% of the weight of an amount about a silk fibroin in 5 - 30% of the weight of an amount in a sericin by solid-content conversion. the sum total of (however a sericin, and a silk fibroin is made into 100 % of the weight the silk refinement object included by) -- preparing -- subsequently -- this silk refinement object -- dryness -- stoving is carried out preferably, and this dry matter is characterized as trituration, and it grinds with a dry type mechanical trituration means preferably, a mean particle diameter is 30 micrometers or less, and a maximum droplet size is 60 micrometers or less, and it is characterized by the average molecular weight of this sericin obtaining the impalpable powder of 7,000-300,000

[0010] According to this invention, it excels in dispersibility, and if it uses at the time of manufacture of synthetic leather, rubber, a paint, fiber, a film, a sheet, etc., hygroscopicity, *****, moisture permeability, antistatic nature, atopy-proof, etc. can be given to the various above-mentioned material, and the silk protein impalpable powder which can raise tactile feeling and feeling, and its manufacture method will be offered.

[0011]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the silk protein impalpable powder concerning this invention and its manufacture method are explained concretely.

[0012] The silk protein impalpable powder concerning a <silk protein impalpable-powder> this invention, It consists of a sericin and a silk fibroin, a sericin is 20 - 27% of the weight of an amount especially preferably 15 to 29% of the weight preferably five to 30% of the weight, and the amount of remainders, i.e., especially contained in 80 - 73% of the weight of the amount preferably, is [a silk fibroin] preferably desirable 85 to 71% of the weight 95 to 70% of the weight (however, the sum total of the sericin in silk protein and a silk fibroin is made into 100 % of the weight.).

Thus, when the sericin is contained in the above-mentioned amount with the silk fibroin in the silk protein impalpable powder, the work (compound) obtained tends to be excellent in hygroscopicity and ***** by blending a silk protein impalpable powder with the various aforementioned material.

[0013] As for this silk protein impalpable powder, in this invention, it is desirable for 30 micrometers or less of the mean particle diameter to be 20 micrometers or less preferably. When this mean particle diameter exceeds 30 micrometers, there is an inclination for tactile feeling of a work and feeling to fall.

[0014] And it is desirable for the average molecular weight of this sericin to be 7,000-300,000 (300,000) in this invention. If the average molecular weight of a sericin is in the above-mentioned range, in there being an inclination for synthetic leather excellent in properties, such as hygroscopicity, tactile feeling, feeling, and antistatic nature, the charge of makeup, etc. to be obtained when this silk protein impalpable powder is used as a modifier and blending with a paint, pot life becomes long and there is an inclination to excel in a fluidity.

[0015] In addition, the average molecular weight of the sericin in an unsettled natural silk fibre is 1,000 to 300,000 (300,000) grade. Moreover, it is desirable to be preferably the aspect ratio of the above-mentioned silk protein impalpable powder in the range of 1-3, and for 1-5, and the particle size distribution measured by the laser measuring method to have 60 micrometers or less in the range of 30 micrometers or less preferably in this invention.

After carrying out optimum dose extraction of the silk thread in front of the formation of a <measurement of sericin [in a silk protein impalpable powder], and quantitative ratio of silk fibroin> impalpable powder (what was cut in length of about 2-3mm) and carrying out weighing capacity of the weight correctly, it dried in 105-degree C heat atmosphere, the oven dry weight was measured, and the content moisture regain (X %) was calculated from the weight before and behind this.

[0016] Suitable amount (weight Yg) extraction of the silk thread taken out from the same population as the above was carried out, this was put in into about 40-degree C sodium-carbonate solution (2 % of the weight of concentration), was agitated, and it was made to distribute uniformly. Next, the silk thread was taken out and rinsed after adding, carrying out the after temperature up of

the sodium bicarbonate to this liquid so that it may become 5% of the weight of concentration, and carrying out immersing processing at the temperature of 90-95 degrees C for 1 hour. Subsequently, according to JIS-L -1002, the oven dry weight (Zg) was measured for this silk thread, and it asked for the content (% of the weight) of a sericin and a silk fibroin from the following formula.

[0017] Content of a content (% of the weight) = $[Y(100-X)-Z] \times 100 / Y(100-X)$ silk fibroin of a sericin (% of the weight) = $100 Z / Y(100-X)$

The mean particle diameter of <measurement of mean particle diameter of silk protein impalpable powder> silk powder was measured using "SK-LMS PRO-7000S" by Seishin Enterprise.

The <measurement of average molecular weight of sericin> silk protein impalpable powder was put into the Soxhlet extractor, and the liquid extracted for 60 minutes by the boiling water was condensed at 100 degrees C, it freeze-dried, and sericin powder was obtained.

[0018] The mixed liquor which mixed distilled water, acetonitrile, and trifluoroacetic acid which were filtered by the membrane filter of 0.45 micrometers of filtration accuracies by the ratio of 55.0:5.0:0.1, respectively was adjusted to two or more PHs, and 10mg of sericin powder was added to the liquid (this is also called moving bed) which carried out indirect desulfurization mind for 30 minutes using the ultrasonic washer, and it could be 10ml.

[0019] This was filtered with the filter of 0.45 micrometers of filtration accuracies, and it took in the micro cylinder of 20microl, and poured into the high performance chromatography "Shimadzu Make and a part number:LC-6A system." The packed column for drainage system high-speed GFC (TOSOH Make, part number:TSK-GEL G2000SWXL) was used for the column.

[0020] Contrast with the data obtained by this chromatograph and the calibration curve beforehand acquired using the amino acid standard substance determined the molecular weight of a sericin.

<Manufacture of a silk protein impalpable powder>, next the desirable manufacture method of the above silk protein impalpable powders are explained.

In [refinement] this invention, silk is refined first and 5 - 30 % of the weight of sericins and the silk refinement object of 95 - 70 % of the weight of silk fibroins (however, the sum total of a sericin and a silk fibroin is made into 100 % of the weight.) are prepared by solid-content conversion.

[0021] As silk, any of a domestic silkworm system and a wild silkworm system are sufficient, and about 72 - 81% of the weight of fibrous silk-fibroin protein and 19 - 30% of the weight of the sericin protein (silk-fibroin + sericin = 100 % of the weight) adhering to the circumference of this silk-fibroin fiber are usually contained in the silk with which refinement processing of a cocoon, the ****, etc. is not carried out.

[0022] In this invention, for example, the silk of the above component composition is refined, and the silk refinement object with which the sericin and the silk fibroin were contained in the above-mentioned amount is prepared. In order to obtain a silk refinement object from silk, various methods better known than before can be used, for example, **:silk thread is refined by 60-100-degree C hot water (washing), and the method of making it dissolve until it becomes the amount of above, and reducing and removing the sericin of low molecular weight (less than [Molecular weight / Example :] 7000) is mentioned. Washing removal of the impurity usually contained in a silk thread, for example, dirt, a fat, earth and sand, the machine oil, etc. is carried out by this. At less than 60 degrees C, when the refinement (washing) effect of a silk thread is scarce, and the silk protein impalpable powder which the sericin of less than 7,000 low molecular weight remains, and is inferior to physical properties, such as hygroscopicity, in average molecular weight may be obtained and the temperature of this hot water exceeds 100 degrees C on the other hand, dissolution removal is carried out from a silk thread to a with an amounts [of macromolecules] of 300,000 or more, for example, molecular weight, sericin, and it may spoil the yield of a sericin.

[0023] Although the washing time of the silk thread in such hot water changes with temperature of the hot water used etc. and it does not generally decide on it, it is usually about 30 - 60 minutes. Thus, the silk protein impalpable powder in which hygroscopicity and water resistance were excellent in the silk thread after hot water washing by adjusting washing conditions by solid-content conversion so that a sericin may become and a silk fibroin may become 95 - 70 % of the weight (a sericin and a total of 100% of the weight of a silk fibroin) five to 30% of the weight is obtained.

[0024] In addition, the following methods are also employable in order to obtain a silk refinement object from a silk thread.
** : -- the method of refining so that the method of making a silk thread boiling by the soapy water solution or the dilute alkali, and **:silk thread may be made to understand an added water part for about 30 to 2 hours in an acid (example : 1N), for example, the 60-100-degree C solution of hydrochloric acid, and the amount of sericins and the amount of silk fibroins may turn into the amount of above, the method immersed into enzyme liquid in **:silk thread

[0025] In addition, a silk refinement object can also be obtained using the solution usually used at the silk manufacture process of a cocoon, a medicine, and conditions.

In [dryness] this invention, when the silk refinement object subsequently obtained as mentioned above is dried and the moisture content in a silk refinement object is lowered, there is an inclination for trituration of a dry matter performed after this dryness to be performed quickly and uniformly. that is, the self-adhesion between particles under trituration and after trituration decreases by decline in a moisture regain -- having -- therefore, trituration processing and a classification -- a short time -- and it is carried out uniformly

[0026] Drying is efficient after carrying out dehydration removal of a certain amount of moisture beforehand by the centrifugal hydroextraction method etc. from the silk thread after washing on the occasion of dryness, for example. Although an ordinary pressure or under reduced pressure and dryness meanses, such as stoving, a vacuum drying, freeze drying, ultrasonic dryness, spray drying, and dryness by the drying agent, can be used in order to dry a silk refinement object, in this invention, stoving is

desirable in respect of economical efficiency, workability, etc.

[0027] For example, stoving is performed under hot blast with a temperature of 110 degrees C or less. When stoving of the silk refinement object by which dehydration processing was carried out is carried out under the temperature exceeding 110 degrees C, there is a possibility of producing faults, such as transformation of a sericin and a hygroscopic fall of a silk protein impalpable powder.

In [trituration] this invention, subsequently, the above-mentioned dry matter was ground, a mean particle diameter is [a maximum droplet size] 60 micrometers or less in 30 micrometers or less, and the average molecular weight of this sericin has obtained the silk protein impalpable powder of 7,000-300,000.

[0028] As a trituration means of a dry matter, a dry type mechanical trituration means, a wet mechanical trituration means, an acid and alkali trituration, enzyme trituration, etc. are mentioned, and a dry type mechanical trituration means is used preferably.

[0029] Trituration of a dryness silk thread is performed using a pin coating machine, an emperor mill, a ball mill, a jet mill, etc.

[0030]

[Effect of the Invention] Since a sericin and a silk fibroin are contained in the silk protein impalpable powder concerning this invention by the specific quantitative ratio, the mean particle diameter of a silk protein impalpable powder is in the specific range and the average molecular weight of this sericin is in the specific range, If this silk protein impalpable powder is added on various material, for example, synthetic leather, rubber, a paint, fiber, a film, a sheet, etc., hygroscopicity, *****, moisture permeability, antistatic nature, atopy-proof, etc. can be given to the various above-mentioned material, and tactile feeling and feeling can be raised.

[0031] In this invention, refine silk and the silk refinement object which contains a sericin in 5 - 30% of the weight of an amount, and contains a silk fibroin in 95 - 70% of the weight of an amount by solid-content conversion is prepared. Subsequently, this silk refinement object was dried, the dry matter (0.1 or less % of the weight of moisture content [Preferably]) was prepared, subsequently this dry matter was ground, a mean particle diameter is 30 micrometers or less, and a maximum droplet size is 60 micrometers or less, and the average molecular weight of this sericin has obtained the impalpable powder of 7,000-300,000. Therefore, the above-mentioned silk protein impalpable powder is obtained efficiently, and, moreover, there is no fear of environmental pollution.

[0032]

[Example] Next, although the silk protein impalpable powder concerning this invention and its manufacture method *****, and an example explain still more concretely, this invention is not restricted at all by the starting example.

[0033] In addition, in the following examples and the example of comparison, measurement of the molecular weight of a sample, a mean particle diameter, moisture content, organic-functions evaluation, friction band voltage, antibacterial, and a ***** examination was performed by the following methods.

The average molecular weight of a <measurement of average molecular weight of sericin> sericin is measured by gel electrophoresis.

[0034] Namely, a sample is adjusted so that sericin concentration may become [ml] in 5mg /, and it applies to the polyacrylamide gel (ATTO SPG-520 L-type PAJIERU) by which 15micro of the sample l was formed in 5 - 20% of concentration gradient, and migrates for about 2 hours using the buffer solution for migration by the 20mA constant current (ATTO cross power 1000 AE-8400 type). Gel is flooded with dyeing liquid after a migration end for 12 hours for 2 hours at decolorization liquid, respectively. A molecular weight marker also migrates simultaneously with the above-mentioned sample, and let it be the index of molecular weight.

[0035] The average molecular weight of the sericin in a sample is calculated from the ratio of an index, the migration distance of the molecular weight marker of a bird clapper, and the migration distance of the sericin in a sample.

Measurement of the mean particle diameter of <mean-particle-diameter, maximum-droplet-size, and particle-size-distribution> silk powder, a maximum droplet size, and particle size distribution is the Seishin Enterprise make and SK about silk powder. It carried out using the laser Micron sizer "SK-LMS PRO-7000S" (dispersion-medium methanol).

<Moisture content> moisture content was measured based on JIS L 1002.

<Organic-functions evaluation> Make each into a subject ten man and woman (a total of 20 persons) who chose at random, made the sample side where the paint was painted touched with the finger, the feeling of slime (the difficulty of sliding of a finger) and the feeling of contact coldness and warmth of a sample side were made to evaluate in five stages, as shown in the following table 1, and the average was calculated.

[0036]

[Table 1]

表 1 (官能評価基準)

評 点	ヌメリ感	接触冷温感
5 (◎)	手指が非常に滑りやすい。	非常に暖かな感触である。
4 (○)	手指が滑りにくい。	暖かな感触である。
3 (△)	普通である。	普通である。
2 (×)	手指が滑り易い。	冷たい感触である。
1 (＊)	手指が非常に滑り易い。	非常に冷たい感触である。

[0037] It measured with <friction band voltage "JIS L 1094 5.2 (friction band amplitude-measurement method)">.

<The antibacterial (mold resistance) examination "JIS Z 2911 6.2.2 (examination [of textiles]; wet method)"> estimated.

[0038] That is, a sample is stuck on mineral salt agar-medium monotonous. Subsequently, the spore suspension of mold 4 predetermined strain is sprayed. Subsequently, it cultivates for 14 days at 27**1 degree C. And the growth situation of mold in the meantime was observed [on the 4th] after the test start on the 14th on the 10th on the 7th, and the mold resistance of a sample was evaluated in accordance with the error criterion shown in the following table 2.

[0039]

[Table 2]

表 2 「抗菌性 (カビ抵抗性) 試験」

評 点	評 価
(－)	カビの生育が認められない。
(±)	僅かにカビの生育が認められる。
(＋) ～ (+++++)	「カビが著しく生育している。」 ～ 「カビが猛烈な勢いで生育している。」

[0040] constant temperature with 30% [of <***** examination> relative humidity], and a temperature of 20 degrees C -- a sample is paid to a constant humidity chamber A, and it is left for 48 hours this constant temperature -- this sample is taken out from a constant humidity chamber, and a weight (weight a) is measured

[0041] another constant temperature -- this sample is paid to a constant humidity chamber B (relative humidity of 80%, temperature of 20 degrees C), and the weight (weight b) of the sample at the time of 1, 2, 3, and 4-hour progress is measured It considers as the amount of moisture absorption with (b-a). constant temperature -- the sample was again paid to the constant humidity chamber A, and the weight (weight c) of the sample at the time of 1, 2, 3, and 4-hour progress was measured It considers as ***** with "(the weight b at the time of 4-hour progress)-c."

[0042]

[Example 1] (Processed [urethane paint + refinement] silk-fibroin sericin powder)

After cutting 100g of <manufacture of silk protein impalpable powder> silk threads in length of several cm, it was immersed for 30 minutes into 90-degree C warm water, and this was refined (washing).

[0043] Thus, after carrying out indirect desulfurization water treatment of the washed silk thread (silk refinement object) with a centrifugal dehydrator (Domestic Centrifuge, part number:H-110A) subsequently for 3 minutes, hot air drying of it was carried out to the bottom of the temperature of 105 degrees C, and wind-speed the condition for /of 100m for 60 minutes using the rotating type hot air drying equipment (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., part number:NH-D 45A2).

[0044] Subsequently, the ball mill (Dalton Corp., part number:BM-150) ground this dry matter for 96 hours, and the aspect ratio obtained [the mean particle diameter / the maximum droplet size] the silk protein impalpable powder (silk protein particle) of 2 by 24 micrometers by 11 micrometers.

[0045] The amount of sericins in the obtained silk protein impalpable powder was 21.5 % of the weight, and the amount of silk fibroins was 78.5 % of the weight (sericin + silk-fibroin =100 % of the weight). The moisture content of the powder at that time was 23%.

It added and mixed in an amount (it is 100 % of the weight at the whole) which becomes 10 % of the weight into the urethane paint ("REZAMIN ME-8105LP" Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd. make) of marketing of the <manufacture of silk protein impalpable-powder combination paint> above-mentioned silk protein impalpable powder, and the silk protein impalpable-powder combination paint was prepared.

The <performance evaluation of paint> above-mentioned silk protein impalpable-powder combination paint was painted 3 times

by the spray on the ABS-plastics front face, and the dryness total thickness obtained the paint board of 30-micrometer **.

[0046] When various performance-evaluation examinations were performed by the aforementioned method about this paint board, organic-functions synthesis evaluation was O (evaluation 5), among those 4.3 and a feeling of contact coldness and warmth of a feeling of slime were 4.1. Moreover, friction band voltage was 335V.

[0047] The result of a mold resistance examination became the 14th (++) day after the test start on the 10th (++) on the 7th on the 4th (-) (+), and growth of mold became 1/3 (mold resistance display : 1) or more [of sample area].

[0048]

[The example 1 of comparison] (Urethane paint + silk-fibroin powder) In the example 1, the paint board was created like the example 1 except having used the silk protein impalpable powder which a sericin becomes only from the silk fibroin of marketing removed completely.

[0049] The mean particle diameter of the silk-fibroin powder of this sericin non-** was 10 micrometers, and moisture content was 11%. When various performance-evaluation examinations were performed by the aforementioned method about this paint board, organic-functions synthesis evaluation was "O-O" (evaluation 4), among those 4.0 and a feeling of contact coldness and warmth of a feeling of slime were 4.1. Moreover, friction band voltage was 680V.

[0050] As a result of the mold resistance examination, after the test start, it had been the 14th (+++) day on the 10th (++) on the 7th (++) and growth of mold became 1/3 (mold resistance display : 1) or more [of sample area] on the 4th (**).

[0051]

[The example 2 of comparison] (Only an additive-free urethane paint is applied to an ABS-plastics board front face) In the example 1, except having not blended a silk protein impalpable powder with an urethane paint, urethane paint was carried out on the ABS-plastics board front face like the example 1, and the paint board was created.

[0052] When various performance-evaluation examinations were performed by the aforementioned method about this paint board, organic-functions synthesis evaluation was "***" (evaluation 3), among those 2.8 and a feeling of contact coldness and warmth of a feeling of slime were 3.3. Moreover, friction band voltage was 960V.

[0053] It had been the 14th (+++++) day after the test start on the 10th (+++) on the 7th (++) on the 4th as a result of the mold resistance examination (**).

[0054]

[The example 3 of comparison] (Only ABS-plastics board) In the example 1, the test panel was created like the example 1 except having not painted on an ABS-plastics board front face.

[0055] When various performance-evaluation examinations were performed by the aforementioned method about this ABS test panel, organic-functions synthesis evaluation was "x" (evaluation 1), among those 1.5 and a feeling of contact coldness and warmth of a feeling of slime were 1.8. Moreover, friction band voltage was 2130V.

[0056] It had been the 14th (+++++) day after the test start on the 10th (+++) on the 7th (++) on the 4th as a result of the mold resistance examination (**).

[0057]

[The example 4 of comparison] In the example 1, except that the average molecular weight of the sericin contained used less than 7000 silk protein impalpable powder (powder), the urethane paint was prepared like the example 1.

[0058] This silk protein impalpable powder tended to melt into water, the pot life of a paint became short, and the fluidity fell. After [after preparing the urethane paint which blended this powder] one week, two weeks, and one-month progress, it applied and dried and the squares friction test was carried out to the base for an examination in the following ways.

[0059] A result is shown in Table 3. In addition, the result which performed the squares friction test using the paint of an example 1 is also collectively shown in Table 3.

[0060]

[Table 3]

表3 (基礎目刺離試験)

塗料調製後、塗装 までの経過時間	1週間	2週間	1ヶ月
比較例4	100/100	91/100	74/100
実施例1	100/100	100/100	100/100

[0061] The <squares friction test method> squares friction test was performed to the space of 12mm width of face on a pedestal as follows using the fixture for squares ablation (cutter) with which the edge of 11 sheets was arranged at equal intervals.

[0062] It cut on the front face of each test panel painted as mentioned above in all directions using the above-mentioned fixture, and the eye was put into it so that 100 grids might be made. The cellophane adhesive tape (JIS Z 1522) was stuck on the paint film front face which was able to do this grid, and operation of making it exfoliating was repeated 40 times. Several X (an individual / 100 pieces) of the ablation grid at this time was counted, and the adhesion of a paint film was evaluated.

[0063]

[The example 5 of comparison, examples 2-5] Except for having changed the silk fibroin/sericin (weight ratio) as follows in the example 1, an example 1 -- the same -- carrying out -- respectively -- the amount of sericins -- 0 % of the weight -- a moisture

regain -- 11% (example 5 of comparison), and the amount of sericins -- 10 % of the weight -- a moisture regain -- 15% (example 2) and the amount of sericins -- 20 % of the weight -- a moisture regain -- 19% (example 3) and the amount of sericins -- the moisture regain prepared [the moisture regain] 23.5% (example 5) of silk protein impalpable powder at 30 % of the weight 21% (example 4) by

[0064] when a paint is prepared like an example 1 using these silk protein impalpable powders, it paints to a test panel and organic-functions evaluation is performed, there are few contents of a sericin -- elapsing (example 5 of comparison) -- the moisture regain fell, feeling and tactile feeling fell, and antistatic ability fell

[0065] Moreover, the same result as the above was brought also in each above-mentioned silk protein impalpable-powder combination fiber.

[0066]

[The example 6 of comparison] In the example 1, by adjusting trituration time, the mean particle diameter of a silk protein impalpable powder prepared the silk protein impalpable powder exceeding 30 micrometers, prepared the paint which blended this impalpable powder, and performed the same examination as an example 1.

[0067] Consequently, the protrusion of a foreign matter was seen on the surface of the paint film, and result appearance became bad.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-44598

(P2000-44598A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 7 K 14/435		C 0 7 K 14/435	4 F 2 0 1
B 2 9 B 9/12		B 2 9 B 9/12	4 H 0 1 1
	13/10		4 H 0 4 5
D 0 6 M 15/15		D 0 6 M 15/15	4 L 0 3 3
// A 0 1 N 63/00		A 0 1 N 63/00	A
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-218940

(22)出願日 平成10年8月3日(1998.8.3)

(71)出願人 000002923

大和紡績株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(71)出願人 000229564

日本バルカー工業株式会社

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

(72)発明者 切 川 真由美

兵庫県加古川市別府町新野辺1297-1 ハ

イツキャロット301号

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 絹蛋白質微粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 5～30重量%の量のセリシンと95～70重量%の量の絹フィブロイン(但し、セリシンと絹フィブロインとの合計を100重量%とする。)とからなり、平均粒径が30 μ m以下であり、最大粒径が60 μ m以下であり、且つ該セリシンの平均分子量が7千～30万である絹蛋白質微粉末。絹を精練して、固形分換算でセリシンを5～30重量%の量で絹フィブロインを95～70重量%の量(但し、セリシンと絹フィブロインとの合計を100重量%とする。)で含む絹精練物を調製し、次いでこの絹精練物を乾燥した後、この乾燥物を粉砕して、平均粒径が30 μ m以下で、最大粒径が60 μ m以下であり、且つ該セリシンの平均分子量が7千～30万の微粉末を得る絹蛋白質微粉末の製造方法。

【効果】 合成皮革、ゴム、塗料、繊維、フィルム、シート等に添加することにより、吸湿性、放湿性、帯電防止性等を付与したり、触感や風合いを向上させることができる絹蛋白質微粒子及びその製造方法の提供。

【特許請求の範囲】

【請求項1】5～30重量%の量のセリシと95～70重量%の量の絹フィブロイン（但し、セリシと絹フィブロインとの合計を100重量%とする。）とからなり、平均粒径が30 μ m以下であり、最大粒径が60 μ m以下であり、且つ該セリシの平均分子量が7,000～300,000であることを特徴とする絹蛋白質微粉末。

【請求項2】絹を精練して、固形分換算でセリシを5～30重量%の量で絹フィブロインを95～70重量%の量（但し、セリシと絹フィブロインとの合計を100重量%とする。）で含む絹精練物を調製し、次いでこの絹精練物を乾燥した後、この乾燥物を粉砕して、平均粒径が30 μ m以下で、最大粒径が60 μ m以下であり、且つ該セリシの平均分子量が7,000～300,000の微粉末を得ることを特徴とする絹蛋白質微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、絹蛋白質微粒子及びその製造方法に関し、さらに詳しくは得られる微粉末を各種材料、例えば、合成皮革、ゴム、塗料、繊維、フィルム、シート等に添加することにより、吸湿性、放湿性、帯電防止性等を付与したり、触感や風合いを向上させることができる絹蛋白質微粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】絹繊維は、フィブロイン繊維とその周囲に付着したセリシとからなっており、従来では、この絹繊維からセリシを除去し、フィブロイン繊維を微粉化してなる絹フィブロイン微粉末を添加剤として各種材料、例えば、合成皮革、ゴム、塗料、繊維、フィルム、シート等の製造時に用いることにより、これら材料に吸湿性、放湿性、帯電防止性等を付与したり、その触感や風合いを向上させていた。

【0003】このような絹フィブロイン微粉末の製造方法として種々の方法が知られている。例えば、①：特公昭39-1941号には、絹フィブロインを銅アンモニア溶液または銅エチレンジアミンのような銅錯塩溶液に溶解し、酸を添加して中和した後、アルコール類に添加する、クロマトグラフ用の粉末絹フィブロインの製造法が記載されている。

②：特公昭61-36840号公報には、蚕糸等をそのままあるいは水浸漬等の前処理を行った後、耐圧容器中で飽和水蒸気または過熱水蒸気により加熱加圧し、次いで急激により低下下に出して膨化させ、これを乾燥、粉砕する絹フィブロイン粉末の製造法が記載され、該方法によれば、化粧品基材、軟膏等の医療薬への添加剤として使用可能な、カット長の短い単糸繊維状の絹フィブロイン粉末が得られる旨記載されている。

③：特公昭63-51160号公報には、蚕糸等を水に浸漬したまま耐圧容器中で加圧加熱したのち乾燥、粉砕する絹フィブロイン粉末の製造法が記載され、該方法によれば、化粧品基材、軟膏薬の基材等に有効に使用できる、さらさらした微粉末が得られる旨記載されている。

④：特開平4-300369号公報には、塩酸濃度0.9～1.1N、温度85～95℃、処理時間45～75分間の条件下において、絹繊維を塩酸加水分解して絹繊維を劣化処理した後、平均粒径10 μ m以下で最大粒径が25 μ mになるように機械的粉砕する絹微粉末の製造方法が記載され、該絹微粉末を改質剤として使用すれば、合成皮革の風合い及び機能を改良しうる旨記載されている。また、結晶領域と非結晶領域とからなる絹フィブロイン繊維の絹フィブロイン非結晶領域をより多量に残した状態の絹微粉末を得るには、セリシの残っている状態の絹繊維を使用することが好ましい旨記載され、またその実施例には、塩酸加水分解処理によるアミノ酸の分解溶出は30%であり、セリシ部分のみが分解溶出した量に相当し、フィブロイン非結晶領域の分解溶出は殆どなかった旨記載されている。なお、この特開平4-300369号公報には、絹繊維は大体72～81%のフィブロイン蛋白と、19～28%のセリシ蛋白とで構成されている旨記載されている。

⑤：特開平6-339924号公報には、絹フィブロインを乾式機械的手段で100 μ m程度に粗粉砕する工程と、絹フィブロイン粗粉末をボールミルのような乾式機械的粉砕手段で20 μ m程度に微粉砕する工程と、絹フィブロイン微粉末をジェットミル乾式機械的粉砕手段で平均粒径10 μ m以下の超微粉末に粉砕する工程とを有し、粉砕工程の少なくとも1工程において、またはその後においてメタノール等により絹フィブロイン粉末に対して β 化処理を施す、絹フィブロイン超微粉末の製造法が記載されている。

【0004】しかしながら上記①～⑤の何れの公報に記載のフィブロイン微粉末を合成皮革、ゴム、塗料、繊維、フィルム、シート等に添加しても、吸湿性、放湿性、帯電防止性、触感や風合い等の点で天然物に比して充分でないとの問題点があった。

【0005】そこで本発明者等は、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、上記従来例のようにセリシを完全に除去し、絹フィブロインのみを粉末化させるのではなく、寧ろ積極的にセリシを含有させ、しかも特定量比でセリシと絹フィブロインとを含み、その平均粒径が特定の範囲にあり、且つ該セリシの平均分子量が特定の範囲にある絹蛋白質微粉末を各種材料、例えば、合成皮革、ゴム、塗料、繊維、フィルム、シート等の製造時に用いられれば、吸湿性、放湿性、透湿性、帯電防止性、耐アトピー性等を上記各種材料に付与でき、触感や風合いを向上させることができることなどを見出し、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

【0006】

【発明の目的】本発明は上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、分散性に優れ、各種材料、例えば、合成皮革、ゴム、塗料、繊維、フィルム、シート等の製造時にこれら各種材料用の原料に添加すれば、吸湿性、放湿性、透湿性、帯電防止性、耐アトピー性等を上記各種材料に付与でき、触感や風合いを向上させることができる絹蛋白質微粉末及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る絹蛋白質微粉末は、5～30重量%の量のセリシンと95～70重量%の量の絹フィブロイン（但し、セリシンと絹フィブロインとの合計を100重量%とする。）とからなり、平均粒径が30 μ m以下であり、最大粒径が60 μ m以下であり、且つ該セリシンの平均分子量が7,000～300,000であることを特徴としている。

【0008】本発明では、上記絹蛋白質微粉末は、そのアスペクト比が1～5の範囲にあり、レーザー測定法にて測定した粒度分布が60 μ m以下の範囲にあることが望ましい。

【0009】本発明においては、絹を精練して、固形分換算でセリシンを5～30重量%の量で絹フィブロインを95～70重量%の量（但し、セリシンと絹フィブロインとの合計を100重量%とする。）で含む絹精練物を調製し、次いでこの絹精練物を乾燥、好ましくは加熱乾燥して、この乾燥物を粉砕、好ましくは乾式機械的粉砕手段で粉砕して、平均粒径が30 μ m以下で、最大粒径が60 μ m以下であり、且つ該セリシンの平均分子量が7,000～300,000の微粉末を得ることを特徴としている。

【0010】本発明によれば、分散性に優れ、合成皮革、ゴム、塗料、繊維、フィルム、シート等の製造時に用いれば、吸湿性、放湿性、透湿性、帯電防止性、耐アトピー性等を上記各種材料に付与でき、触感や風合いを向上させることができる絹蛋白質微粉末及びその製造方法が提供される。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る絹蛋白質微粉末及びその製造方法について具体的に説明する。

【0012】＜絹蛋白質微粉末＞本発明に係る絹蛋白質微粉末は、セリシンと絹フィブロインとからなり、セリシンが5～30重量%、好ましくは15～29重量%、特に好ましくは20～27重量%の量で、絹フィブロインが残部量すなわち、95～70重量%、好ましくは85～71重量%、特に好ましくは80～73重量%の量で含まれていることが望ましい（但し、絹蛋白質中のセリシンと絹フィブロインとの合計を100重量%とする。）

このように絹蛋白質微粉末中に絹フィブロインと共にセ

リシンが上記の量で含まれていると、絹蛋白質微粉末を前記各種材料に配合することにより、得られる加工物（配合物）は、例えば、吸湿性、放湿性に優れる傾向がある。

【0013】本発明では、この絹蛋白質微粉末は、その平均粒径が30 μ m以下、好ましくは20 μ m以下であることが望ましい。この平均粒径が30 μ mを超えると、加工物の触感、風合いが低下する傾向がある。

【0014】しかも本発明では、該セリシンの平均分子量が7,000～300,000（30万）であることが望ましい。セリシンの平均分子量が上記範囲にあると、この絹蛋白質微粉末を改質剤として用いた場合に吸湿性、触感、風合い、帯電防止性等の特性に優れた合成皮革、化粧品等が得られる傾向があり、また塗料に配合する場合には、ポットライフが長くなり、流動性に優れる傾向がある。

【0015】なお、未処理の天然絹繊維中のセリシンの平均分子量は、1,000～300,000（30万）程度である。また、本発明では、上記絹蛋白質微粉末のアスペクト比が1～5、好ましくは1～3の範囲にあり、レーザー測定法で測定した粒度分布が60 μ m以下、好ましくは30 μ m以下の範囲にあることが望ましい。

＜絹蛋白質微粉末中のセリシンと絹フィブロインの量比の測定＞微粉末化直前の蚕糸（約2～3mmの長さに切断したもの）を適量採取し、その重量を正確に秤量した後、105℃の熱雰囲気中で乾燥して絶乾重量を測定し、この前後の重量から含有水分率（X%）を求めた。

【0016】上記と同じ母集団から取り出した蚕糸を適量（重量Yg）採取し、これを約40℃の炭酸ナトリウム水溶液（濃度2重量%）中に入れて攪拌して均一に分散させた。次に、この液に重炭酸ナトリウムを5重量%の濃度となるように添加したのち昇温し、90～95℃の温度で1時間浸漬処理してから、蚕糸を取り出して水洗した。次いで、この蚕糸をJIS-L-1002に準じて、絶乾重量（Zg）を測定し、下記の式からセリシン及び絹フィブロインの含有率（重量%）を求めた。

$$\text{【0017】セリシンの含有率（重量\%）} = [Y(100 - X) - Z] \times 100 / Y(100 - X)$$

$$\text{絹フィブロインの含有率（重量\%）} = 100Z / Y(100 - X)$$

＜絹蛋白質微粉末の平均粒径の測定＞絹粉末の平均粒径は、セイシン企業社製「SK-LMS PRO-7000S」を用いて測定した。

＜セリシンの平均分子量の測定＞絹タンパク質微粉末をソックスレー抽出器に入れ、沸騰水で60分間抽出した液を100℃で濃縮し凍結乾燥してセリシン粉末を得た。

【0018】濾過精度0.45 μ mのメンブレンフィルターで濾過した蒸留水、アセトニトリル及びトリフルオ

ロ酢酸を、それぞれ55.0:5.0:0.1の比率で混合した混合液をPH2以上に調整し、超音波洗浄器を用いて30分間脱気した液(これを移動層ともいう)に、セリシン粉末10mgを加えて10mlとした。

【0019】これを濾過精度0.45μmのフィルターで濾過し、20μlのマイクロシリンダーに取り、高速液体クロマトグラフィー「(株)島津製作所製、型番:LC-6Aシステム」に注入した。カラムは、水系高速GFC用充填カラム(株)東ソー製、型番:TSK-GEL G2000SWXL)を用いた。

【0020】このクロマトグラフで得られたデータと予めアミノ酸標準物質を用いて得られた検量線との対比により、セリシンの分子量を決定した。

<絹蛋白質微粉末の製造>次に、上記のような絹蛋白質微粉末の好ましい製造方法について説明する。

【精練】本発明では、まず絹を精練して、固形分換算でセリシン5~30重量%及び絹フィブロイン95~70重量%(但し、セリシンと絹フィブロインとの合計を100重量%とする。)の絹精練物を調製する。

【0021】絹としては、家蚕系、野蚕系の何れでもよく、繭、繭屑など精練処理されていない絹には、通常、72~81重量%程度の繊維状絹フィブロイン蛋白と、該絹フィブロイン繊維の周囲に付着した19~30重量%のセリシン蛋白(絹フィブロイン+セリシン=100重量%)とが含まれている。

【0022】本発明では、例えば、上記のような成分組成の絹を精練して、セリシンと絹フィブロインとが上記の量で含まれた絹精練物を調製する。絹から絹精練物を得るには、従来より公知の種々の方法を利用でき、例えば、

①: 蚕糸を60~100℃の熱水で精練(洗浄)して低分子量(例: 分子量が7000未満)のセリシンを上記量になるまで溶解させ低減・除去する方法が挙げられる。これによって、蚕糸に通常含まれる夾雑物、例えば、汚れ、脂肪、土砂、機械油なども洗浄除去される。この熱水の温度が60℃未満では、蚕糸の精練(洗浄)効果が乏しく、また平均分子量が7,000未満の低分子量のセリシンが残存してしまい、吸湿性等の物性に劣る絹蛋白質微粉末が得られることがあり、一方100℃を超えると、蚕糸から高分子量例えば分子量300,000以上のセリシンまでも溶解除去され、セリシンの歩留まりを損ねることがある。

【0023】このような熱水での蚕糸の洗浄時間は、用いられる熱水の温度などによっても異なり一概に決定されないが、通常、30~60分程度である。このように、熱水洗浄後の蚕糸中に、固形分換算で、セリシンが5~30重量%、絹フィブロインが95~70重量%(セリシンと絹フィブロインの合計100重量%)となるように洗浄条件を調節することにより、吸湿性、耐水性共に優れた絹蛋白質微粉末が得られる。

【0024】なお、蚕糸から絹精練物を得るには、下記のような方法を採用することもできる。

②: 蚕糸を石鹼水溶液または希アルカリで煮沸させる方法、

③: 蚕糸を酸例えば、60~100℃の塩酸溶液(例: 1N)中で30~2時間程度加水分解させ、セリシン量及び絹フィブロイン量が上記量となるように精練する方法、

④: 蚕糸を酵素液中に浸漬する方法など。

10 【0025】この他に、通常繭の製糸工程で使用される溶液、薬剤、条件を用いて絹精練物を得ることもできる。

【乾燥】本発明では、次いで上記のようにして得られた絹精練物を乾燥して絹精練物中の水分含量を下げると、この乾燥後に行う乾燥物の粉碎が迅速且つ均一に行われる傾向がある。すなわち、水分率の低下により、粉碎中及び粉碎後の微粒子相互の自己付着性が低減され、従って粉碎処理や分級が短時間に且つ均一に行われる。

【0026】乾燥に際しては、例えば、洗浄後の蚕糸から遠心脱水法等によりある程度の水分を予め脱水除去した後、乾燥することが効率的である。絹精練物を乾燥するには、常圧でも減圧下でもよく、加熱乾燥、真空乾燥、凍結乾燥、超音波乾燥、噴霧乾燥、乾燥剤による乾燥等の乾燥手段を利用し得るが、本発明では、経済性、作業性などの点で加熱乾燥が好ましい。

【0027】例えば、加熱乾燥は、110℃以下の温度の熱風下で行われる。脱水処理された絹精練物を110℃を越える温度下で加熱乾燥させると、セリシンの変質や絹蛋白質微粉末の吸湿性の低下等の不具合を生じる恐れがある。

【粉碎】本発明では、次いで、上記の乾燥物を粉碎して、平均粒径が30μm以下で、最大粒径が60μm以下であり、且つ該セリシンの平均分子量が7,000~30万の絹蛋白質微粉末を得ている。

【0028】乾燥物の粉碎手段としては、乾式機械的粉碎手段、湿式機械的粉碎手段、酸・アルカリ粉碎、酵素粉碎などが挙げられ、好ましくは、乾式機械的粉碎手段が用いられる。

【0029】乾燥蚕糸の粉碎は、ピンコーター、エンペラーミル、ボールミル、ジェットミル等を用いて行われる。

【0030】

【発明の効果】本発明に係る絹蛋白質微粉末には、特定量比でセリシンと絹フィブロインとが含まれ、絹蛋白質微粉末の平均粒径が特定の範囲にあり、且つ該セリシンの平均分子量が特定の範囲にあるため、該絹蛋白質微粉末を各種材料、例えば、合成皮革、ゴム、塗料、繊維、フィルム、シート等に添加すれば、吸湿性、放湿性、透湿性、帯電防止性、耐アトピー性等を上記各種材料に付与でき、触感や風合いを向上させることができる。

【0031】本発明においては、絹を精練して、固形分換算でセリシンを5～30重量%の量で絹フィブロインを95～70重量%の量で含む絹精練物を調製し、次いでこの絹精練物を乾燥して乾燥物（好ましくは水分含有率0.1重量%以下）を調製し、次いでこの乾燥物を粉碎して、平均粒径が30 μ m以下で、最大粒径が60 μ m以下であり、且つ該セリシンの平均分子量が7,000～30万の微粉末を得ているので、効率的に上記絹蛋白質微粉末が得られ、しかも環境汚染の恐れがない。

【0032】

【実施例】次に、本発明に係る絹蛋白質微粉末及びその製造方法について、実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明に係る実施例により何等制限されるものではない。

【0033】なお、以下の実施例、比較例では、以下の方法で試料の分子量、平均粒径、水分含有率、官能評価、摩擦帯電圧、抗菌性、吸放湿試験の測定を行った。＜セリシンの平均分子量の測定＞セリシンの平均分子量は、ゲル電気泳動法により測定される。

【0034】すなわち、セリシン濃度が5mg/mlになるように試料を調整し、その試料15 μ lを5～20%の濃度勾配が設けられたポリアクリルアミドゲル（ATTO SPG-520L型バジェル）に塗布し、泳動*

*用緩衝液を用い、20mAの定電流（ATTO クロスパワー1000 AE-8400型）で約2時間泳動する。泳動終了後、ゲルを染色液に2時間、脱色液に12時間それぞれ浸漬する。分子量マーカーも上記試料と同時に泳動し分子量の指標とする。

【0035】指標となるこの分子量マーカーの泳動距離と、試料中のセリシンの泳動距離との比から、試料中のセリシンの平均分子量を求める。

＜平均粒径、最大粒径、粒度分布＞絹粉末の平均粒径、最大粒径、粒度分布の測定は、絹粉末をセイシン企業社製、SK レーザーマイクロサイザー「SK-LMS PRO-7000S」（分散媒メタノール）を用いて行った。

＜水分含有率＞水分含有率は、JIS L 1002に準拠して測定した。

＜官能評価＞無作為に選んだ男女各10人（合計20人）を被験者とし、塗料が塗設された試料面にその手指を触れさせ、試料面のヌメリ感（手指の滑り難さ）及び接触冷温感を下記表1に示すように5段階で評価させ、その平均値を求めた。

【0036】

【表1】

表1（官能評価基準）

評 点	ヌメリ感	接触冷温感
5 (◎)	手指が非常に滑り難い。	非常に暖かな感触である。
4 (○)	手指が滑りにくい。	暖かな感触である。
3 (△)	普通である。	普通である。
2 (×)	手指が滑り易い。	冷たい感触である。
1 (*)	手指が非常に滑り易い。	非常に冷たい感触である。

【0037】＜摩擦帯電圧＞「JIS L 1094

5.2（摩擦帯電圧測定法）」によって測定した。

＜抗菌性（カビ抵抗性）試験＞「JIS Z 2911 6.2.2（繊維製品の試験；湿式法）」によって評価した。

【0038】すなわち、無機塩寒天培地平板上に、試料を貼付する。次いで、所定のカビ4菌株の胞子懸濁液を※

※噴霧する。次いで、27 \pm 1℃で14日間培養する。そして、この間のカビの生育状況を、試験開始後4日目、7日目、10日目、14日目に観察し、下記表2に示す評価基準に従って、試料のカビ抵抗性を評価した。

【0039】

【表2】

表2「抗菌性(カビ抵抗性)試験」

評 点	評 価
(-)	カビの生育が認められない。
(±)	僅かにカビの生育が認められる。
(+) ~(++++)	「カビが著しく生育している。」 ~「カビが猛烈な勢いで生育している。」

【0040】＜吸放湿試験＞関係湿度30%、温度20℃の恒温恒湿槽Aに試料を入れて48時間放置する。この恒温恒湿槽からこの試料を取り出して、重量(重量a)を測定する。

【0041】別の恒温恒湿槽B(関係湿度80%、温度20℃)にこの試料を入れ、1、2、3および4時間経過時の試料の重量(重量b)を測定する。(b-a)を20 1で吸湿量とする。恒温恒湿槽Aに再び試料を入れ、1、2、3および4時間経過時の試料の重量(重量c)を測定した。「(4時間経過時の重量b)-c」をもって放湿量とする。

【0042】

【実施例1】(ウレタン塗料+精練処理済み絹フィブロイン・セリシン粉末)

＜絹蛋白質微粉末の調製＞蚕糸100gを数cmの長さに切断した後、これを90℃の温水中に30分間浸漬して精練(洗浄)した。

【0043】このように洗浄した蚕糸(絹精練物)を、次いで遠心脱水機(国内遠心器(株)、型番:H-110A)にて3分間脱水処理した後、回転式熱風乾燥機(松下電器産業(株)、型番:NH-D45A2)を用いて、温度105℃、風速100m/分の条件下に、60分間に亘って熱風乾燥した。

【0044】次いでこの乾燥物をボールミル(株)ダルトン、型番:BM-150)にて96時間粉碎して平均粒径が11μmで、最大粒径が24μmで、アスペクト比が2の絹蛋白質微粉末(絹蛋白微粒子)を得た。40

【0045】得られた絹蛋白質微粉末中のセリシン量は、21.5重量%であり、絹フィブロイン量は78.5重量%(セリシン+絹フィブロイン=100重量%)であった。そのときの粉末の水分含有率は、23%であった。

＜絹蛋白質微粉末配合塗料の調製＞上記絹蛋白質微粉末を市販のウレタン塗料(「レザミンME-8105LP」大日精化工業(株)製)中に10重量%となるような量(全体で100重量%)で添加・混合して絹蛋白質微粉末配合塗料を調製した。

*＜塗料の性能評価＞上記絹蛋白質微粉末配合塗料を、ABS樹脂表面に、スプレーにて3回塗装して、その乾燥総膜厚が30μm厚の塗装板を得た。

【0046】この塗装板について、前記方法で各種性能評価試験を行ったところ、官能総合評価は◎(評価5)であり、そのうちヌメリ感は4.3、接触冷温感は4.1であった。また、摩擦帯電圧は、335Vであった。

【0047】カビ抵抗性試験の結果は、試験開始後4日目(-)、7日目(+)、10日目(++)、14日目(+++)となり、カビの生育は試料面積の1/3以上(カビ抵抗性表示:1)となった。

【0048】

【比較例1】(ウレタン塗料+絹フィブロイン粉末)実施例1において、セリシンが完全に除去された市販の絹フィブロインのみからなる絹蛋白質微粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして塗装板を作成した。

30 【0049】このセリシン不含の絹フィブロイン粉末の平均粒径は10μmであり、水分含有率は11%であった。この塗装板について、前記方法で各種性能評価試験を行ったところ、官能総合評価は「○〜◎」(評価4)であり、そのうちヌメリ感は4.0、接触冷温感は4.1であった。また、摩擦帯電圧は、680Vであった。

【0050】カビ抵抗性試験の結果、試験開始後4日目(±)、7日目(++)、10日目(+++)、14日目(++++)となり、カビの生育は試料面積の1/3以上(カビ抵抗性表示:1)となった。

40 【0051】

【比較例2】(ABS樹脂板表面に無添加ウレタン塗料のみ塗布)実施例1において、ウレタン塗料に絹蛋白質微粉末を配合しなかった以外は、実施例1と同様にABS樹脂板表面にウレタン塗装して塗装板を作成した。

【0052】この塗装板について、前記方法で各種性能評価試験を行ったところ、官能総合評価は「△」(評価3)であり、そのうちヌメリ感は2.8、接触冷温感は3.3であった。また、摩擦帯電圧は、960Vであった。

*50 【0053】カビ抵抗性試験の結果、試験開始後4日目

(±)、7日目(++)、10日目(+++)、14日目(+++++)となった。

【0054】

【比較例3】(ABS樹脂板のみ)実施例1において、ABS樹脂板表面に塗装しなかった以外は、実施例1と同様にして試験板を作成した。

【0055】このABS試験板について、前記方法で各種性能評価試験を行ったところ、官能総合評価は「×」(評価1)であり、そのうちヌメリ感は1.5、接触冷温感は1.8であった。また、摩擦帯電圧は、2130 Vであった。

【0056】カビ抵抗性試験の結果、試験開始後4日目(±)、7日目(++)、10日目(+++)、14日目(+++++)となった。

【0057】

*【比較例4】実施例1において、含まれるセリシンの平均分子量が7000未満の絹タンパク質微粉末(パウダー)を用いた以外は、実施例1と同様にしてウレタン塗料を調製した。

【0058】該絹タンパク質微粉末は、水に溶けやすく、塗料のポットライフが短くなり、流動性が低下した。該パウダーを配合したウレタン塗料を調製後、1週間、2週間、1ヶ月経過後に試験用基盤に塗布・乾燥し、基盤目剥離試験を以下の要領で行った。

【0059】結果を表3に示す。なお、実施例1の塗料を用いて基盤目剥離試験を行った結果も併せて表3に示す。

【0060】

【表3】

*
表3 (基盤目剥離試験)

塗料調製後、塗装 までの経過時間	1週間	2週間	1ヶ月
比較例4	100/100	91/100	74/100
実施例1	100/100	100/100	100/100

【0061】<基盤目剥離試験方法>基盤目剥離試験は、基台上の12mm幅のスペースに11枚の刃が等間隔に配列された基盤目剥離用治具(カッター)を用いて、以下のようにして行った。

【0062】上記のように塗装された各試験板の表面に、100個の升目ができるように、上記治具を用いて縦横に切り目を入れた。この升目ができた塗膜表面にセロハン粘着テープ(JIS Z 1522)を貼付し、剥離させる操作を40回繰り返した。この時の剥離升目の数X(個/100個)を数えて、塗膜の密着性を評価した。

【0063】

【比較例5、実施例2~5】実施例1において、絹フィブロイン/セリシン(重量比)を以下のように変えた以外は、実施例1と同様にして、それぞれセリシン量が0重量%で水分率が11%(比較例5)、セリシン量が10重量%で水分率が15%(実施例2)、セリシン量が20重量%で水分率が19%(実施例3)、セリシン量※

※が25重量%で水分率が21%(実施例4)、セリシン量が30重量%で水分率が23.5%(実施例5)の絹タンパク質微粉末を調製した。

30 【0064】これらの絹タンパク質微粉末を用いて実施例1と同様に塗料を調製し、試験板に塗装し、官能評価を行ったところ、セリシンの含量が少なすぎる(比較例5)と、水分率が低下し、風合い、触感が低下し、帯電防止能が低下した。

【0065】また、上記各絹タンパク質微粉末配合繊維においても、上記と同様の結果となった。

【0066】

【比較例6】実施例1において、粉碎時間を調節することにより、絹蛋白質微粉末の平均粒径が30μmを超える絹タンパク質微粉末を調製し、この微粉末を配合した塗料を調製し、実施例1と同様の試験を行った。

【0067】その結果、塗膜の表面に異物の突出が見られ、仕上がり外観が悪くなった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷)	識別記号	F I	タームコード(参考)
C 0 9 K 3/16	1 0 3	C 0 9 K 3/16	1 0 3 B
(72)発明者 笠 原 猛	大阪府大阪市都島区友浜町一丁目5番地10 -1208	Fターム(参考) 4F201	AA29A AB09 AB15 AC04 AR12 AR15 BA02 BA04 BC01 BC02 BC12 BN21 BN29 BN30
(72)発明者 岸 田 国 興	兵庫県神戸市西区春日台9-9-8	4H011	AA03 BA01 BB19 BC19 DA02 DC05 DH05 DH11
(72)発明者 秋 山 大二郎	東京都千代田区丸の内三丁目3番1号 日 本バルカー工業株式会社内	4H045	AA10 AA20 CA51 EA65 HA04 HA05 HA06 HA07 4L033 AC06 AC07 AC15 CA08